

Série A : 54

N° d'Ordre
62

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

Le Titre de DOCTEUR de l'UNIVERSITÉ

PAR

H. FRITSCH - LANG

Licencié ès-Sciences

1^{re} Thèse : IODURES ANHYDRES et OXYIODURES
des Métaux rares :

LANTHANE - CÉRIUM - NÉODYME

2^e Thèse : PROPOSITIONS données par la Faculté

SUBI LE 9 Février 1911

Jury d'examen.....

{ MM. H. LE CHATELIER.
JEAN PERRIN.
LESPIEAU.

Série A : 54

N° d'Ordre
62

THÈSES

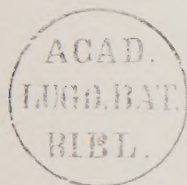
PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

Le Titre de DOCTEUR de l'UNIVERSITÉ

PAR



H. FRITSCH - LANG

Licencié ès-Sciences

1^{re} Thèse : IODURES ANHYDRES et OXYIODURES

des Métaux rares :

LANTHANE - CÉRIUM - NÉODYME

2^e Thèse : PROPOSITIONS données par la Faculté

SUBI LE 9 février 1911

Jury d'examen.....

{ MM. H. LE CHATELIER.
JEAN PERRIN.
LESPIEAU.

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

Doyen P. APPELL, *Professeur*. Mécanique rationnelle.

Doyen honoraire G. DARBOUX, — Géométrie supérieure.

Professeurs honoraires { L. TROOST.
Ch. WOLF.
J. RIBAN.

Professeurs { LIPPMANN Physique.
BOUTY Physique.
BOUSSINESQ Phys. mathém. et calcul des probabilités.
PICARD Analyse supérieure et algèbre supérieure.
H. POINCARÉ Astronomie mathém. et mécanique céleste
Y. DELAGE Zoologie, anatomie, physiologie comparée.
G. BONNIER Botanique.
DASTRE Physiologie.
KÉNIGS Mécanique physique et expérimentale.
VÉLAIN Géographie physique.
GOURSAT Calcul différentiel et calcul intégral.
CHATIN Histologie.
HALLER Chimie organique.
JOANNIS Chimie (Enseignement P. C. N.).
JANET Physique id.
WALLERANT Minéralogie.
ANDOYER Astronomie physique.
PAINLEVÉ Mathématiques générales.
HAUG Géologie.
HOUSSAY Zoologie.
H. LE CHATELIER Chimie.
Gabriel BERTRAND Chimie biologique.
M^{me} P. CURIE Physique générale.
CAULLERY Zoologie (Evolution des êtres organisés).
C. CHABRIÉ Chimie appliquée.
G. URBAIN Chimie.
BOREL Théorie des fonctions.
MARCHIS Aviation.
Jean PERRIN Chimie-physique.
G. PRUVOT Zoologie, anatomie, physiologie comparée.
N. Calcul différentiel et calcul intégral.
N. Application de l'analyse à la géométrie.

Professeurs-Adjoints { PUISEUX Mécanique et astronomie.
EDUC Physique.
MATRUCHOT Botanique.
MICHEL Minéralogie.
HÉROUARD Zoologie.
LÉON BERTRAND Géologie.
Rémy PERRIER Zoologie (Enseignement P. C. N.).
MOLLIARD Physiologie végétale.
COTTON Physique.

Secrétaire D. TOMBECK.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

A MA MÈRE

IODURES ET OXYIODURES

DES

Métaux Rares

Lanthane — Cerium — Neodyme

INTRODUCTION

Nous nous sommes proposés, dans ce travail, de préparer les iodures et oxyiodures anhydres d'un certain nombre de métaux rares, de rechercher les diverses méthodes qui peuvent être appliquées pour obtenir ces corps, enfin d'étudier les propriétés des composés obtenus.

Ce travail fait suite à l'étude des combinaisons chlorées et bromées des terres rares. Ces composés ont déjà fait l'objet de travaux importants. La préparation des chlorures à l'état de pureté a été réalisée par M. Matignon, celle des bromures par M. Bourion, et dans leurs travaux ces savants ont longuement insisté sur la difficulté d'obtenir ces corps purs.

La préparation et l'étude des composés iodés de ces métaux est plus longue et plus délicate encore et présente de très grandes difficultés en raison de

leur altérabilité sous l'action de l'air ou des moindres traces d'humidité.

Il résulte de cette altérabilité qu'il suffira d'une très petite quantité d'air ou d'humidité en présence de ces composés pour déplacer un poids considérable de l'iode combiné et par suite détruire de grandes quantités des iodures obtenus. En effet, considérons la réaction de décomposition d'un de ces iodures sous l'action de l'oxygène.



On voit que $\text{O}^2 = 32$ gr. suffisent pour remplacer dans le composé $\text{I}^3 = 381$ gr.

Cette réaction est en outre très exothermique et commence dès la température ordinaire ; on conçoit donc que ces composés seront particulièrement délicats et il faudra, pour leur préparation et leur étude, éviter toute trace d'air ou d'humidité.

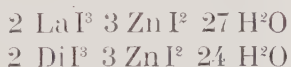
En raison de ces difficultés pratiques, les composés iodés des métaux rares du groupe de la cériite n'ont été jusqu'à présent que fort peu étudiés et l'histoire de la question sera rapide :

HISTORIQUE

Les iodures hydratés qui s'obtiennent très facilement par évaporation de la solution de l'oxyde dans HI ont été préparés et ont fait l'objet de quelques travaux :

Lange décrit un iodure cérique hydraté : $\text{Ce I}^3 \cdot 9 \text{ H}^2\text{O}$ très déliquescent, obtenu par évaporation de la solution de l'oxyde dans l'acide iodhydrique.

Frerichs et Smith (1), qui ont étudié les différentes combinaisons des métaux rares, ne signalent comme combinaison avec l'iode que des iodures doubles de Zn et de terre rare de formule :



Enfin, M. Matignon, dans son mémoire sur les chlorures anhydres des métaux rares, étudiant les propriétés de ces composés, a montré que sous l'action des gaz HBr ou HI, il était possible d'obtenir la transformation des chlorures en bromures ou iodures anhydres. M. Matignon a réussi à préparer par cette méthode les bromures et iodures de Nd, Pr et Sm qui n'avaient pas encore été obtenus.

Les oxydes des métaux rares qui nous ont servi de

(1) J. PRAKT. *Chim.* t. 82, p. 139, 1861.

(2) *Ann. Chim. Pharm. Liebig*, t. 191, p. 331, 1878.

matières premières pour la préparation et l'étude des composés qui font l'objet de ce travail ont été gracieusement mis à notre disposition par M. Matignon, auquel nous nous permettons, d'exprimer ici, une fois de plus, toute notre reconnaissance.

PLAN DU TRAVAIL

Nous exposerons d'abord les diverses méthodes que nous avons successivement employées pour réaliser la préparation des iodures anhydres de Ce, La, Nd, en indiquant les détails expérimentaux et les résultats analytiques obtenus.

I. — TRANSFORMATION DES CHLORURES ANHYDRES EN IODURES ANHYDRES.

- 1° *Préparation des chlorures.*
- 2° *Transformation en iodures.*

II. — TRANSFORMATION DES SULFATES ANHYDRES EN IODURES ANHYDRES.

- 1° *Préparation des sulfates.*
- 2° *Transformation en iodures.*

Nous verrons que cette méthode ne s'applique pas au La et nous en expliquerons la cause. Nous indiquerons dans un chapitre spécial l'application que l'on peut faire de cette observation au point de vue de la séparation de La et Ce.

III. — TRANSFORMATION DES SULFURES $M^2 S^3$ EN IODURES ANHYDRES.

- 1° *Préparation des sulfures.*
- 2° *Transformation en iodures.*

Nous insisterons particulièrement sur les détails expérimentaux et les résultats obtenus par cette

méthode qui est la plus pratique et qui nous a permis de préparer facilement à l'état de pureté les composés LaI^3 , NdI^3 , CeI^3 .

Nous signalerons les autres réactions que nous avons essayées pour préparer ces iodures.

IV. — RÉACTIONS DONNANT LIEU À LA FORMATION D'IODURES.

1° *Action de HI sur les oxydes.*

2° *Action de HI en présence d'un réducteur (S^2 , Cl^2) sur les oxydes.*

3° *Action des vapeurs d'iode entraînées par CO sur les sulfures.*

4° *Action des vapeurs d'iode entraînées par CO ou H sur les oxydes.*

5° *Action simultanée des vapeurs d'iode et iodoforme sur les oxydes.*

Après l'exposé des procédés de préparation nous étudierons les propriétés des composés obtenus.

V. — PROPRIÉTÉS GÉNÉRALES AUX IODURES ANHYDRES DE LA, CE, ND.

1° *Propriétés physiques.* — Fusion, densité, action de la chaleur, de la lumière.

2° *Propriétés chimiques.* — Nous étudierons successivement l'action de l'air, de l'eau, de l'H, de CO, Az; nous signalerons les composés d'addition obtenus avec NH^3 sec, l'alcool, la pyridine, la diméthylaniline; nous décrirons les combinaisons cristallisées obtenues avec $\text{CH}^3\text{-CO-CH}^3$ et en déterminerons la formule.

VI. — PROPRIÉTÉS PARTICULIÈRES AUX DIFFÉRENTS
COMPOSÉS LaI^3 , CeI^3 , NdI^3 .

Nous consacrerons ensuite un chapitre à l'étude
des composés nouveaux du type MOI .

VII. — PRÉPARATION DES OXYIODURES

1° *Action de HI à froid sur les oxydes.*

2° *Action sur les oxydes, des vapeurs d'iode entraînées
par l'oxyde de carbone.*

3° *Action sur les oxydes, des vapeurs d'iode entraînées
par l'hydrogène.*

4° *Obtention des oxyiodures cristallisés.*

Nous indiquerons dans chaque cas les détails
expérimentaux et les résultats obtenus.

VIII. — PROPRIÉTÉS DES COMPOSÉS LaOI , CeOI , NdOI .

CHAPITRE PREMIER

I. — Transformation des chlorures anhydres en iodures anhydres

Principe. — L'acide iodhydrique pur et sec réagit à chaud sur les chlorures anhydres et les transforme lentement en iodures. C'est cette réaction que nous avons tout d'abord essayée.

La réaction reversible $MCl^3 + 3\ ^3HI \rightleftharpoons MI^3 + 3HCl$ est sans doute pour les métaux étudiés dans les limites de possibilité lorsqu'elle tend vers la formation de l'iodure, car ne elle progresse qu'avec une extrême lenteur même en chauffant extrêmement fort (vers 800°). M. Matignon, en tenant compte de la chaleur de formation du chlorure et de l'iodure et appliquant la loi déplacement de l'équilibre, en a déduit qu'on a intérêt à opérer à une température élevée (1).

a) TRANSFORMATION DE $LaCl^3$ EN LaI^3

1° Préparation du chlorure anhydre $LaCl^3$. — Le chlorure anhydre était préparé de la façon indiquée par

(1) *Ann. Ph. et chim.*, t. VIII, série 8, p. 279.

MM. Matignon et Bourion (2) en deshydratant dans un courant de chlore entraînant des vapeurs de chlorure de soufre, le chlorure hydraté souillé d'oxy-chlorure obtenu par évaporation vers 130° de la solution de l'oxyde dans Hcl . A cet effet, le résidu sec de l'évaporation est placé dans des nacelles, à l'intérieur d'un tube en verre d'Iéna reposant sur une grille à analyse. On chauffe vers 800° dans le courant de chlore et chlorure de S jusqu'à ce que le poids ne diminue plus et reste invariable, ce qui nous a demandé environ 10 heures. Le produit est alors soluble, sans résidu dans l'eau (caractère le plus sensible de la pureté du produit). Il est très déliquescent et doit être conservé à l'abri de l'air humide. Ces chlorures, ainsi que les autres produits qui font l'objet de cette étude, tous très altérables sont conservés dans des nacelles placées à l'intérieur de pèse-filtres dont le rodage est soigneusement vaseliné. C'est dans ces conditions que toutes les pesées doivent être effectuées à la balance, afin d'éviter les décompositions qui résulteraient de la fixation instantanée de la vapeur d'eau sur tous les produits étudiés s'ils étaient pesés à l'air libre.

2° *Transformation du chlorure en iodure.* — Le chlorure obtenu est ensuite soumis à l'action de l'acide iodhydrique pur et sec. Ce gaz est préparé par le procédé classique de l'action du phosphore rouge et de l'iode en présence de l'eau. Il est indispensable pour toutes ces expériences d'obtenir un courant d' HI régulier et facile à régler; on y arrive facilement en chauffant la cornue contenant le mélange à l'aide d'un fourneau à gaz dit « à flamme éclairante ». La

(2) *C. R. t.*, 138, p. 631.

hauteur de la flamme se règle très facilement et avec une grande souplesse à l'aide d'une pince à vis agissant sur le tuyau d'arrivée du gaz. La cornue renfermant le mélange, chauffée directement par l'air chaud, est placée à 20 cm. environ au-dessus de la flamme. Les proportions de phosphore et d'iode doivent être telles que le dégagement gazeux se produise à une température ne dépassant pas 70° à 75°. Au dessus de cette température, HI est généralement souillé d'hydrogène phosphoré susceptible d'altérer les corps traités. Les proportions employées étaient de 150 gr. d'iode, 60 gr. d'eau et 6 gr. de phosphore rouge.

Le gaz HI obtenu est ensuite desséché par 2 colonnes de ponce phosphorique, puis passe sur les substances à transformer, placées à l'intérieur du tube. A la sortie de l'appareil le gaz est envoyé dans un premier flacon laveur de sûreté, puis dans un deuxième contenant de l'eau où il passe en solution. La solution obtenue sera ensuite traitée pour régénérer l'iode qu'elle contient.

Régénération de l'iode. — Parmi les divers moyens préconisés, pour régénérer l'iode, de tous ceux que nous avons essayés celui qui nous a donné les meilleurs résultats consiste à traiter la solution par de l'acide azotique du commerce. On chauffe au bain-marie pour faciliter la réaction. Vers 80° une oxydation violente se manifeste et tout l'iode précipite instantanément. En ajoutant à la solution additionnée d'acide azotique quelques gouttes d'acide sulfurique on peut également obtenir la précipitation sans avoir besoin de chauffer. Le précipité est décanté, lavé à plusieurs eaux et essoré à la trompe: la presque totalité de l'iode employé se trouve ainsi régénérée. Cet iode peut resservir pour de nou-

velles préparations sans qu'il soit même besoin de le dessécher complètement ou de le sublimer.

Les nacelles renfermant des poids connus du chlorure anhydre sont rapidement introduites à l'intérieur du tube en verre d'Iéna reposant sur une grille à analyses puis sont soumises à l'action de l'acide iodhydrique. Il importe avant de commencer à chauffer de bien chasser tout l'air contenu dans l'appareil et, à cet effet de faire passer un certain temps le gaz avant de chauffer. Cette précaution indispensable demande un temps assez long et une assez grande quantité d'acide iodhydrique est ainsi inutilisée. Dans nos dernières expériences, sur la tubulure de la cornue qui servait à préparer HI, était branché un appareil à hydrogène qui nous permettait de purger rapidement au début tout l'air de l'appareil ; dans ces conditions, l'air ayant été remplacé par un gaz inerte, il est moins indispensable d'attendre pour commencer à chauffer que l'appareil soit entièrement rempli d'acide iodhydrique et cela permet d'opérer plus rapidement.

On doit chauffer progressivement de façon à éviter la fusion, car le corps fondu n'offre plus une surface de contact assez grande pour que la transformation puisse se poursuivre. La température de fusion d'abord assez élevée et même difficile à atteindre sur une grille à analyses diminue au fur et à mesure de la formation de l'iodure le mélange de chlorure et iodure atteint bientôt une composition pour laquelle le point de fusion très facile à atteindre est situé relativement bas (environ 550°). Ce point doit correspondre soit à la composition de l'eutectique $\text{LaCl}^3\text{LaI}^3$, soit au minimum de la courbe de fusion des cristaux mixtes.

Exp. (I). — On est parti de 1 gr. 7679 LaCl^3 anhydre préparé comme il a été dit.

Après	5 heures de chauffe dans le gaz H_2	le poids a passé à	2,7559
—	10 —	—	3,2040
—	20 —	—	3,5665
—	30 —	—	3,6099
—	40 —	—	3,6300
—	50 —	—	3,6527
—	70 —	—	3,6862
—	80 —	—	3,6940
—	85 —	—	3,6941

L'augmentation de poids d'abord très rapide, se ralentit bientôt tout en continuant à progresser très lentement.

Après 85 heures de chauffe (ce qui correspond à plus de 20 jours de travail), le poids est passé de 1,7679 à 3,6941, accusant une augmentation de 108,94 0/0 au lieu de 111,81 0/0 calculés pour la transformation de LaCl^3 en LaI^3 .

Dans une autre expérience nous avons obtenu une augmentation de 108,55 pour 100 après 90 heures de chauffe dans le courant gazeux.

Pendant la transformation, la teinte du corps est passé insensiblement du blanc pur ou jaune clair à chaud, et blanc jaunâtre à peine coloré à froid.

Dans d'autres expériences il nous est arrivé d'élever trop rapidement la température et de fondre la masse. En continuant l'action, le poids ne progressait plus ensuite d'une façon sensible pour la raison précédemment indiquée.

Un grand nombre d'essais nous ont en outre donné des produits superficiellement plus ou moins altérés, d'apparence non homogènes.

Ces iodures sont en effet extraordinairement alté-

rables : à chaud, la moindre trace d'humidité ou d'air suffit pour détruire presque complètement la combinaison.

On conçoit que ces actions décomposantes sont extrêmement difficiles à éviter, étant donné la lenteur de la réaction. On est en effet obligé, pour suivre la marche de la transformation de sortir un grand nombre de fois les nacelles du tube et, par suite, d'exposer les produits un certain temps au contact de l'air. En outre, si par suite d'accident (rentrée d'air) ou d'un dégagement défectueux de HI, le gaz est souillé de petites quantités d'impuretés (oxygène ou vapeur d'eau) il y a instantanément élimination d'iode et tout le travail précédent est perdu.

Ces produits de décomposition sont grisâtres, insolubles dans l'eau, solubles dans les acides étendus et sont constitués par de l'oxyiodure LaOI ou même, si l'altération a été suffisamment intense, par de l'oxyde.

On voit donc que la préparation de l'iodure par ce procédé, réalisable cependant, est extrêmement lente et nécessite beaucoup de soins, d'attention et de persévérance.

Dans le produit de l'expérience (I) nous avons dosé les éléments, et deux dosages concordants nous ont donné

Trouvé	Calculé pour LaI^3
La 27,22 0/0 ; 27,15 0/0	26,74 0/0
I 72,78 0/0 ; 72,73 0/0	73,26 0/0
Augment. en poids pour la transf. 108,94 0/0	111,81 0/0

MÉTHODES EMPLOYÉES POUR LES DOSAGES

Pour doser le métal dans les produits obtenus, nous avons employé la méthode très simple que M. Matignon a utilisée pour doser le métal dans les

chlorures anhydres et dont il a reconnu toute la précision. Elle consiste à opérer la transformation du composé en sulfate anhydre en le chauffant avec de l'acide sulfurique jusqu'au rouge naissant, température à laquelle les sulfates acides sont détruits et où le sulfate anhydre n'est pas décomposé.

La prise d'essai d'iodure à analyser est placée dans un creuset de porcelaine taré. Puis on verse goutte à goutte une petite quantité d'acide sulfurique étendu de son volume d'eau; le produit est décomposé instantanément avec élimination de vapeurs d'iode et d'acide iodydrique. On chauffe progressivement au moufle jusqu'au rouge sombre en évitant les projections de matières. Si, après ce traitement, quelques parties restent colorées, on ajoute à nouveau une petite quantité d' H^2SO^4 et on recommence l'évaporation. L'iodure est ainsi totalement transformé en sulfate $(SO^4)^2 M^2$ de poids invariable permettant de déduire le poids du métal contenu dans la substance.

Pour doser l'iode, la prise d'essai est versée dans un vase à précipiter, renfermant aux deux tiers de l'eau aiguisée de quelques gouttes d'acide azotique. L'iodure forme instantanément une solution parfaitement limpide dans laquelle l'iode est précipité par le procédé classique à l'état d'iodure d'argent.

b) TRANSFORMATION DE $CeCl^3$ EN CeI^3

Préparation du chlorure. — Le chlorure $CeCl^3$ anhydre a été d'abord préparé comme celui de Lanthane, en deshydratant le chlorure hydraté dans un courant de chlore entraînant des vapeurs de chlorure de soufre. Cependant, comme la matière première dont nous disposions était du nitrate cristallisé nous avons essayé dans quelques expériences de

soumettre directement ce composé à l'action du chlore et chlorure de soufre. En chauffant, la masse fond, se boursoufle, perd de l'eau et des vapeurs nitreuses, puis se convertit en un oxyde très poreux, qui, dans ce milieu réducteur et chlorurant, se transforme très rapidement en oxychlorure, puis chlorure anhydre parfaitement pur. Cette réaction que nous croyons intéressante à signaler paraît exiger moins de temps que la deshydratation du chlorure hydraté.

Transformation en iodure. — La réaction s'opère dans les mêmes conditions que la transformation de LaCl^3 en LaI^3 et les mêmes précautions restent à observer. Toutefois, la fusion du système CeCl^3 CeI^3 semble moins à redouter que dans le cas du Lanthane.

Le remplacement du chlore par l'iode dans la molécule s'opère avec une extrême lenteur, et ce procédé, étant donnée l'altérabilité beaucoup plus grande encore de cet iodure, ne nous a pas permis avec ce métal d'obtenir un produit intégralement transformé et qui ne soit pas altéré tout au moins superficiellement.

En partant de 2,0616 de CeCl^3 anhydre.

Le poids est passé à 1,5337 après 5 heures de HI

—	—	2,0284	15	—
—	—	2,1268	30	—
—	—	2,1293	40	—

et ne progresse plus sensiblement.

Dans cet essai qui a été le meilleur nous n'avons pu atteindre qu'une augmentation en poids de 100,57 pour 100 au lieu de 110,35 pour 100 calculés pour la transformation CeCl^3 en CeI^3 .

Pendant la transformation la teinte du produit

passé insensiblement du blanc pur au jaune orangé à chaud, jaune citron à reflets verdâtres à froid. Superficiellement l'iodure était souillé de produits d'altération grisâtres insolubles dans l'eau, solubles dans les acides étendus.

Le produit contenait encore du chlore et, dans ces conditions nous n'avons pas jugé intéressant de doser les éléments.

Ce n'est que par d'autres procédés que nous avons réussi à préparer l'iodure de Cerium pur.

L'iodure de Cerium est encore plus sensible que le sel de Lanthane à l'action de l'air et de l'humidité. En outre, lorsque le produit a été légèrement altéré, même superficiellement, la transformation devient pratiquement irréalisable, car la présence de ces produits de décomposition paraît favoriser d'une façon remarquable la dissociation de HI. On est par suite obligé, pour éviter cette dissociation, de chauffer à une température beaucoup plus basse, désavantageuse comme il a été dit précédemment, et insuffisante pour faire progresser d'une façon sensible la transformation. Cette remarque a été faite également avec les sels de La et de Nd, bien que l'action catalytique paraisse beaucoup moins énergique.

c) TRANSFORMATION DE NdCl_3 EN NdI_3

Lorsque nous avons commencé l'étude de l'iodure de Neodyme, nous avons réussi à préparer les iodures par des méthodes beaucoup plus rapides et plus avantageuses que celle de la transformation du chlorure en iodure. Aussi, pour le sel de Neodyme nous n'avons que fort peu pratiqué cette méthode particulièrement lente et délicate.

Le chlorure anhydre de neodyme violet rosé se transforme lentement en iodure anhydre vert clair. 1 gr. 48 de chlorure, après 75 heures de chauffe dans le gaz HI, nous ont donné environ 3 grammes d'iodure de neodyme Nd I^3 dont la solution dans l'eau laissait un louche à peine sensible, ce qui indiquait un produit sensiblement pur.

CHAPITRE II

Transformation des sulfates en iodures

Principe. — Le deuxième mode de préparation que nous avons essayé consiste à traiter les sulfates anhydres $(\text{SO}_4)^2 \text{M}^2$ par le gaz iodhydrique pur et sec. La transformation en iodure, comme nous le verrons et l'expliquerons plus loin, est sans doute le résultat de deux réactions qui se produisent simultanément pendant l'opération ; une réaction de réduction qui transforme le sulfate en sulfure, et une réaction d'ioduration qui transforme le sulfure formé en iodure.

a) TRANSFORMATION DE $(\text{SO}_4)^2 \text{Ce}^2$ EN CeI^3

1° *Préparation du sulfate.* — Le sulfate de cerium qui sert pour cette préparation est obtenu en traitant un sel quelconque de cerium (nitrate, chlorure, oxalate) par $\text{H}^2 \text{SO}_4$, évaporant pour chasser l'excès d'acides, puis calcinant au rouge sombre pour décomposer les sulfates acides qui se sont formés. L'oxyde cerique CeO_2 anhydre, comme l'on sait est insoluble dans $\text{H}^2 \text{SO}_4$ et n'est pas directement transformable en sulfate.

2° *Transformation en iodure.* — Des quantités pesées du sulfate, placées dans des nacelles sont soumises à l'action de HI. Nous avons remarqué qu'en chauffant le sulfate au-dessous de la température de dissociation de HI il ne paraissait pas y avoir d'action et le sulfate reste blanc; il est nécessaire pour que la réaction commence, d'élever au début suffisamment la température pour dissocier partiellement l'acide iodhydrique.

Dans une première expérience, en partant de 1,5848 de $(\text{So}^4)^3\text{Ce}^2$ anhydre.

Le poids est devenu 1,7460 après 2 heures d'HI

—	—	2,0864	6	—
—	—	2,8078	15	—
—	—	2,8320	20	—
—	—	2,8338	24	—

En continuant l'action, le poids ne varie plus sensiblement. L'augmentation de poids est de 78,80 pour 100 tandis que l'augmentation calculée pour la transformation de $(\text{So}^4)^3\text{Ce}^2$ en CeI^3 est de 83,45 pour 100.

Dans une deuxième expérience, l'augmentation a été trouvée de 80,50 pour 100.

La différence entre l'augmentation calculée et l'augmentation trouvée (variable avec le sulfate dont on part) s'explique par la présence d' H^2SO^4 en excès (sulfates acides difficiles à détruire complètement par la calcination).

Nous avons fait l'analyse de l'iodure ainsi obtenu : il est d'un beau jaune citron, parfaitement homogène sans produits d'oxydation. Il est immédiatement soluble dans l'eau, sans résidu. Qualitativement il

ne renferme plus de sulfate. Deux dosages concordants nous ont donné :

	Trouvé		Calculé pour CeI^3	
Ce	27,60	p.100; 27,56	26,88	p.100
I	72,80	— ; 72,78	73,12	—
Augmentation en poids pour la transformation		80,50	83,45	—

b) ACTION DE HI SUR $(So^4)^3La^2$

Tandis que l'action de HI sur $(So^4)^3Ce^2$ nous avait permis de réaliser la préparation de CeI^3 , la même réaction appliquée au sulfate de Lanthane ne nous a pas donné de résultats $(So^4)^3La^2$ était préparé de la même façon que $(So^4)^3Ce^2$.

Nous avons chauffé comme précédemment, dans un courant de HI sec, une quantité pesée de $(So^4)^3La^2$ en ayant soin de dépasser légèrement la température de dissociation de HI; après six heures, nous n'avons pas obtenu une augmentation de poids sensible. La teinte cependant a été légèrement modifiée et est passée du blanc pur au brun gris clair. Dans la substance mise en solution, on ne caractérise que des traces d'iode. La transformation en iodure est cependant possible dans ces conditions, comme nous l'avons vérifié, mais il est indispensable de chauffer extrêmement fort, et à cette température élevée (850° environ) HI est presque totalement dissocié; la réaction, très lente d'ailleurs, est en outre très difficile à conduire, par suite de la condensation de l'iode dans les parties froides de l'appareil, ce qui provoque des obstructions. Il semble résulter de ces faits que la réaction de l'acide iodhydrique sur le sulfate ne commence à se manifester que lorsque la chaleur, ayant partiellement dissocié HI, est suffi-

sante pour permettre la réduction du sulfate par l'hydrogène provenant de cette dissociation ; de sorte que deux réactions ont lieu simultanément pendant la transformation :

1° Réduction du sulfate en sulfure :



2° Transformation du sulfure en iodure :



La différence observée dans l'action de HI sur $(SO^4)^3La^2$ et $(SO^4)^3Ce^2$ provient de ce que le sulfate de Lanthane étant beaucoup plus stable que celui de Cérium est, par suite, plus difficilement réductible, ne permettant pas à la première réaction de se produire.

SÉPARATION DU LANTHANE ET DU CÉRIUM

Il était intéressant de rechercher si cette différence dans la stabilité des sulfates de Cérium et de Lanthan n'était pas susceptible d'application, particulièrement au point de vue de la séparation de ces deux métaux si voisins par toutes leurs propriétés. Nous avons prélevé dans des nacelles des quantités sensiblement égales et connues des deux sulfates $(SO^4)^3Ce^2$ et $(SO^4)^3La^2$, puis les avons chauffées au-dessous du rouge, dans les mêmes conditions, dans un courant d'hydrogène sulfuré pur et sec. Par des pesées fréquentes, nous suivions la marche progres-

sive de la réduction, et voici les résultats obtenus :

	(So^4) $^3\text{La}^3$ Prise d'essai : 1,0024	(So^4) $^3\text{Ce}^2$ Prise d'essai : 0,9897		Temps
Perte de poids	0,0020	0,0414	après 4	heures de chauffe dans H^2S
—	0,0078	0,0135	— 8	nouvelles heures de chauffe
—	0,0201	0,0308	— 6	—
—	0,1473	0,2149	— 10	—
—	0,0023	0,0016	— 4	—
—	0,0089	0,0009	— 8	—

2^e exp. :

	(So^4) $^3\text{La}^2$ Prise d'essai : 0,5415	(So^4) $^3\text{Ce}^2$ 0,6760		Temps
Perte de poids	0,0004	0,1033	après 1	heure de chauffe dans H^2S
—	0,0054	0,0169	— 4	—

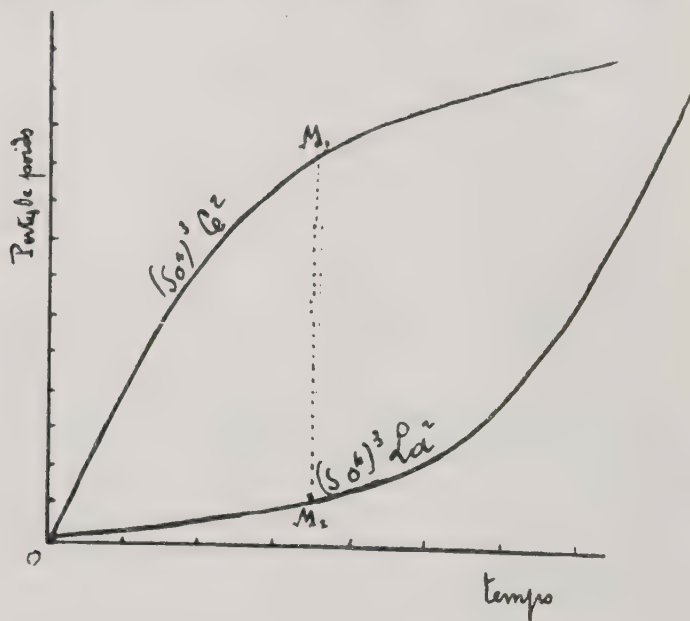
Il résulte de ces expériences que (So^4) $^3\text{La}^3$ est beaucoup plus difficilement réductible que (So^4) $^3\text{Ce}^3$. Si on chauffe simultanément les sulfates dans un courant d' H^2S à la même température, le sel de Lanthane exige pour se transformer en sulfure un temps bien plus long que le sel de Cerium.

Dans la première expérience, après 12 heures de chauffe dans l'hydrogène sulfuré (SO^4) $^3\text{Ce}^3$ (placé cependant le deuxième dans le tube) a déjà perdu 0,0549, tandis que (SO^4) $^3\text{La}^3$ n'a perdu que 0,0098.

Dans la deuxième expérience après 5 heures (So^4) $^3\text{Ce}^3$ a perdu 0,1202 tandis que (So^4) $^3\text{La}^3$ n'a perdu, que 0,0058, soit, plus de vingt fois moins.

Si nous traduisons par une courbe les résultats de ces expériences, en portant en abscisse les temps et en ordonnées les pertes de poids (proportionnelles à la quantité de sulfure formé), on constate que pour le sulfate de Cerium, la courbe représentative de la

réduction s'élève très rapidement, alors que cette courbe est au contraire très inclinée pour le sulfate de Lanthane. Le point où ces deux courbes présenteront le plus d'écartement sera évidemment le plus favorable pour permettre d'utiliser cette différence dans le but d'une séparation.



Considérons en effet un mélange à parties égales de $(SO_4)_3 La_2$ et $(SO_4)_3 Ce_2$; si, après l'avoir traité par l'hydrogène sulfuré comme il vient d'être dit, on reprend la masse par l'eau glacée, les sulfates non altérés passeront en solution, tandis que les sulfures resteront insolubles. Ces sulfures seront constitués presque exclusivement par $Ce^3 S_2$. On voit donc qu'il serait sans doute possible par ce moyen d'opérer ainsi une séparation assez avancée des deux métaux Cerium et Lanthane si difficiles à isoler l'un de l'autre.

M. Matignon (1) en étudiant les sulfates des métaux de ce groupe, avait précédemment observé que sous l'action de la chaleur seule, le sulfate de Lanthane était beaucoup plus stable que les sulfates des métaux voisins. Ce fait est bien en concordance avec ce qui vient d'être exposé.

c) TRANSFORMATION DE $(\text{SO}_4)_3\text{Nd}^3$ EN NdI^3

Le sulfate de Nd étant assez facilement réductible, la transformation en iodure par l'action de HI est, par suite possible. Elle est cependant lente; et, en raison de la grande altérabilité de l'iodure, nous a difficilement permis d'obtenir un produit pur complètement transformé.

1. *C. R.*, t. 142, p. 276.

CHAPITRE III

Transformation des sulfures en iodures

Principe. — Comme nous l'avons précédemment exposé, dans la transformation du sulfate $(\text{So}^4)^2 \text{M}^2$ en iodure sous l'action du gaz HI, l'ioduration est précédée d'une réduction de la substance, et c'est le sulfure d'abord formé, jouant le rôle de composé intermédiaire, qui se transforme par la suite en iodure MI^2 .

Nous avons pensé que la préparation de l'iodure se réaliserait plus facilement si l'on traitait directement par le gaz HI le sulfure préalablement préparé. C'est ce que l'expérience a confirmé. A partir des sulfures M^2S^3 qui se préparent eux-mêmes sans aucune difficulté, nous avons pu obtenir rapidement et dans un état de pureté remarquable les iodures de Ce, La, Nd.

La réaction est la suivante :



Elle s'opère facilement et pour des petites quantités de matières ne dépassant pas 3 grammes elle est complète en moins de 6 heures, alors qu'il eût fallu chauffer pendant plus de 70 heures pour obtenir la

même quantité d'iodure par la transformation du chlorure.

MM. Muthmann et Stützel (1) avaient préparé d'une façon analogue les chlorures anhydres, par l'action du gaz HCl sur les sulfures.

a) TRANSFORMATION DU SULFURE Ce^3S^3 EN IODURE CeI^3

1^{re} *Préparation du sulfure.* — Les sulfures étaient préparés par la méthode indiquée par MM. Muthmann et Stützel, qui consiste à réduire à haute température les sulfates $(SO_4)^2 M^2$ dans un courant d'hydrogène sulfuré.

Il est important que les sulfures obtenus soient bien exempts de composés oxygénés. L'hydrogène sulfuré qui nous a servi à la préparation des sulfures était obtenu par l'action de HCl étendu sur FeS^2 dans un appareil continu de Knipp d'une dimension convenable, pour permettre d'obtenir un courant gazeux régulier pendant 5 à 6 heures.

Le gaz dégagé passe dans un flacon laveur à eau qui retient HCl, puis à travers une colonne desséchante à ponce phosphorique. Les nacelles renfermant les sulfates sont placées à l'intérieur d'un tube épais en verre d'Iéna reposant sur une grille à analyses. Il y a intérêt, afin d'opérer rapidement à chauffer le plus fort possible, et il est même avantageux de remplacer le tube d'Iéna par un tube de porcelaine qui permet de chauffer très fort sans craindre la fusion du tube.

La réduction de $(SO_4)^2 Ce^3$ en Ce^3S^3 est accompagnée d'une diminution en poids calculée de 33,80 pour 100.

Nous sommes parti de 1,7432 de sulfate. Après avoir

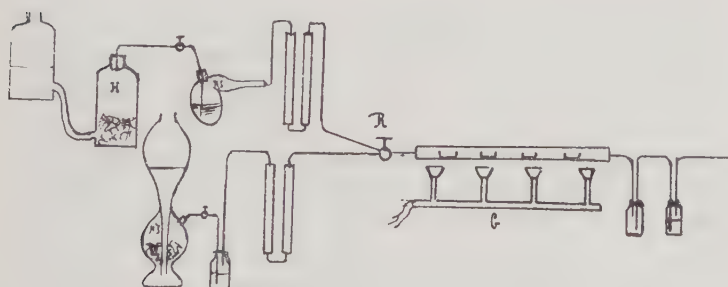
1. Berichte, t. XXXII, 1899, p. 3413.

chauffé pendant huit heures dans le courant d' H^2S , nous avons obtenu un poids invariable de 1,1439 correspondant à une diminution du poids de 34,37 pour 100.

Le sulfure obtenu est une poudre rouge brique infusible, paraissant s'oxyder lentement, à la température ordinaire, et qui, chauffée vers 300° , brûle à l'air comme de l'amadou en se transformant en sulfate.

2° *Transformation du sulfure en iodure.* — Le sulfure ainsi préparé est ensuite chauffé dans un courant de HI pur et sec.

Dispositif. — Les deux appareils générateurs d' H^2S et HI sont disposés parallèlement et sont l'un et l'autre, au moyen d'un robinet à deux voies, en relation avec le tube renfermant les nacelles et chauffé sur une grille à analyses. A l'aide de ce dispositif, nous pouvons, sans avoir à changer d'appareil, sans même qu'il soit nécessaire de laisser refroidir, faire successivement passer sur les nacelles un courant d' H^2S , puis traitée par un courant d'HI les produits sulfurés sans avoir eu dans l'intervalle le contact de l'air et de l'humidité.



Lorsque la réduction du sulfate est terminée (ce que l'on constate d'après la perte de poids éprouvée)

on soumet encore quelques instants le produit au courant d' H^2S pour réduire les traces de sulfate qui ont pu se former pendant la pesée au contact de l'air du pèse filtre, puis sans cesser de chauffer on ferme l'arrivée de H^2S et met en relation avec l'appareil générateur de HI , dont on a bien chassé l'air au préalable en envoyant un courant rapide d' H . La transformation commence aussitôt et on observe un changement de teinte immédiat.

Bien que le minimum de la courbe de fusion du système, $\text{M}^2\text{S}^2\text{Ml}^2$ soit beaucoup plus difficile à atteindre que celui du système Mcl^2Ml^2 , il est bon (particulièrement avec le Lanthane) de ne pas chauffer trop fort au début de la transformation, afin d'éviter la fusion.

En partant de 1,1439 de sulfure Ce^2S^2

Le poids est passé de 1,1439 à 3,1166 après 2 heures

—	—	—	3,1443	—	4	—
—	—	—	3,1486	—	6	—
—	—	—	3,1547	—	8	—

et n'augmente plus en poursuivant l'action.

Le poids final correspond à une augmentation de 175,78 pour 100 alors que l'augmentation calculée pour la transformation de Ce^2S^2 en CeI^2 est de 177,12 pour 100.

Dans une autre expérience, nous avons constaté une augmentation de 175,63 pour 100. Le produit obtenu est d'une belle teinte jaune verdâtre bien franche et parfaitement homogène. Il est complètement soluble dans l'eau et donne une solution parfaitement limpide.

Nous avons fait l'analyse du produit obtenu et

deux dosages concordants nous ont donné pour

I	73,09 p. 100 et 73,13 p. 100
Ce	27,56 p. 100 et 27,60 p. 100

		Calculée	Trouvée
$(\text{So}^4)^3 \text{Ce}^3 \text{ en } \text{Ce}^3 \text{S}^3$	Diminution de poids	33,80 p. 100	34,37 p. 100
	Augment. de poids	177,12 p. 100	175,78 p. 100
$\text{Ce}^3 \text{S}^3 \text{ en } (\text{CeI}^3)^3$	Ce	26,87 p. 100	27,58 p. 100
	I	73,12 p. 100	73,11 p. 100

b) TRANSFORMATION DE $\text{La}^3 \text{S}^3$ EN LaI^3 .

PRÉPARATION DE L'IODURE

Nous avons vu qu'il n'était pas possible avec le Lanthane de transformer le sulfate en iodure et que, d'autre part la transformation de LaCl^3 en LaI^3 était extraordinairement pénible et longue. Ce n'est qu'à partir du sulfure que nous avons pu préparer facilement des quantités un peu notables d'iodure LaI^3 .

1° *Préparation du sulfure $\text{La}^3 \text{S}^3$.* — Le sulfure de Lanthane se prépare facilement, comme celui de Cerium, par réduction du sulfate dans un courant d' $\text{H}^2 \text{S}$ sec. Toutefois, comme il a été dit précédemment, le sulfate de Lanthane étant plus stable, il est nécessaire pour opérer rapidement d'élever davantage la température. On obtient ainsi, avec la diminution de poids correspondante, une poudre jaune pâle inaltérable à l'air correspondant à la formule $\text{La}^3 \text{S}^3$.

2° *Transformation en iodure.* — Ce sulfure est traité à chaud dans un courant d'acide iodhydrique comme il a été indiqué pour la préparation de l'io

de Cerium. La transformation en iodure s'effectue plus rapidement encore que pour le sel de Cerium ; les mêmes précautions restent à observer pour éviter l'action de l'air ou la fusion du système sulfure-iodure.

Exp. — On est parti de 0,5938 de $(\text{SO}_4)_3 \text{La}^3$. Après la réduction par $\text{H}^3 \text{S}$ opérée en 6 heures on a 0,3916 de $\text{La}^3 \text{S}^3$, correspondant une diminution de 34,06 pour 100 au lieu de 33,92 pour 100 calculée. Le sulfure est alors soumis à l'action du gaz HI ,

Après 2 heures, le poids est passé de 0,3916 à 0,9440
 — 4 — — — 0,9981
 — 6 — — — 1,0736
 et n'augmente plus en poursuivant l'action.

Le poids d'iodure correspond à une augmentation de 174,16 pour 100 au lieu de 178,07 pour 100 calculée pour la transformation de $\text{La}^3 \text{S}^3$ en LaI^3 .

On peut, pour le calcul des variations de poids, négliger le passage par le sulfure et se borner à déterminer l'augmentation de poids pour la transformation du sulfate en iodure, bien que dans le cas considéré cette réaction ne se réalise pas directement.

La transformation du sulfate $(\text{SO}_4)_3 \text{La}^3$ en iodure LaI^3 est accompagnée d'une augmentation calculée de 83,74 pour 100.

On est parti de 0,7206 de sulfate ; après 6 heures d' $\text{H}^3 \text{S}$, puis 6 heures d' HI le poids est passé à 1,3060, accusant une augmentation de 81,23 pour 100.

Les produits obtenus sont de teinte bien homogène : jaune clair à chaud, gris jaunâtre à peine coloré à froid. Ils sont solubles dans l'eau, sans résidu, et ne renferment plus trace de sulfate.

Nous avons fait l'analyse des produits obtenus et avons trouvé :

I	73,04 et 73,02 0/0
La	27,17 et 27,17 0/0

		Trouvée		Calculée		
		—		—		
La ³ (So ⁴) ³	} Diminution de poids	34,06 p.100		33,92 p.100		
en La ² S ³						
La ² S ³	} Augmentation de poids	174,16	—	178,07	—	
en		La	27,54, 27,17	—	26,74	—
La I ³		I	73,02, 73,04	—	73,26	—

e) TRANSFORMATION DE Nd² S³ EN Nd I³

1° *Préparation du sulfure Nd² S³.* — On le prépare comme les sulfures précédents, par réduction du sulfate violet-rose (obtenu en traitant l'oxyde par HSO⁴ étendu, évaporant et calcinant au rouge sombre). On obtient ainsi généralement un produit parfaitement homogène, brun-rouge carminé à froid, brun foncé à chaud. Parfois sans que nous ayons pu en déterminer la cause, le sulfure brun carminé présentait par places des taches jaune verdâtre. Jamais nous n'avons obtenu de cette façon un sulfure possédant la teinte vert olive indiquée dans certains ouvrages. Nous reviendrons d'ailleurs plus loin sur ces colorations du sulfure de neodyme.

La réduction demande de 6 à 8 heures, elle est accompagnée d'une diminution de poids calculée de 33,39 pour 100.

2° *Transformation en iodure.* — Le sulfure ainsi obtenu est traité à chaud par HI sec. La transformation est très rapide et, pour 2 grammes environ de

matière, demande moins de 4 heures pour être complète. On obtient ainsi, lorsque le gaz HI est bien pur et sec, un produit d'apparence parfaitement homogène vert à froid. Cependant, bien plus encore que LaI^3 et CeI^3 , l'iodure de neodyme est sensible à l'action de l'oxygène de la vapeur d'eau, de sorte que, malgré de grands soins apportés dans la préparation et la purification du gaz HI, les produits obtenus dans nos expériences, mis en solution dans l'eau, ont toujours laissé un louche plus ou moins sensible constitué par de l'oxyiodure, tandis qu'avec les sels correspondants de Ce et La, nous obtenions des solutions parfaitement limpides.

La transformation de Nd^2S^3 en 2NdI^3 est accompagnée d'une augmentation en poids, calculée de 173,88 pour 100.

Première expérience. — Nous sommes parti de 0,4503 de Nd^2S^3 . Après 1 h. $1/2$ de chauffe dans le courant de HI, nous avons obtenu un poids invariable de 1,2203, accusant une augmentation de 171,11 pour 100.

Deuxième expérience. — 0,6651 Nd^2S^3 ont donné, après 2 heures, 1,8291 d'iodure correspondant à une augmentation de 173,73 pour 100.

Troisième expérience. — 0,3986 Nd^2S^3 ont donné, après 1 h. $1/2$ 1,088 d'iodure (soit une augmentation de 173,16 pour 100).

Dans un assez grand nombre d'expériences, l'augmentation a été trouvée notablement inférieure, le produit ayant subi une altération superficielle modifiant la teinte.

Dans un des produits complètement transformés,
nous avons dosé les éléments.

I	72,37 et 72,45 p. 100
Nd	27,97 et 28,02 —

		Calculé	Trouvé
		—	—
Nd ² S ³ en Nd I ³	Augmentation de poids	173,88 p.100	173,73 p.100
	Nd	27,36 —	27,99 —
	I	72,64 —	72,41 —

CHAPITRE IV

IV. — **Autres réactions essayées**

Nous avons, en dehors de ces procédés de préparation, étudié encore un certain nombre de réactions qui ont donné lieu à la formation d'iodures, mais qui sont trop pénibles ou trop délicates pour permettre d'arriver à une transformation intégrale et d'obtenir des corps purs.

1^o *Action de HI sur les oxydes.* — L'acide iodhydrique réagit sur les oxydes dès la température ordinaire pour donner naissance, comme nous le verrons plus loin, à des oxyiodures MOI. Mais si on élève la température, la réaction tend vers la transformation en iodure. Cette transformation ne s'accomplit d'ailleurs qu'avec une extrême lenteur. Elle est accompagnée d'une augmentation de volume très notable : 0 gr. 9391 de CeO_3 ont donné, après 65 heures de chauffe dans le gaz HI, 2 gr. 8031 d'un produit impur renfermant encore de l'oxyde non transformé, manifestant ainsi une augmentation de 198,48 pour 100, au lieu de 203,48 pour 100 calculée pour la transformation de CeO_3 en CeI_3 . Avec les oxydes La_2O_3 ou Nd_2O_3 , la réaction est plus pénible encore. Une petite quantité de La_2O_3 chauffée dans le gaz HI n'a manifesté, après 75 heures, qu'une

augmentation de 173,03 pour 100, au lieu de 219,01 calculée pour la transformation de La_2O_3 en LaI_3 .

2° *Action de HI sur les oxydes en présence d'un réducteur (S^2Cl^2).* — Par l'action simultanée du gaz bromhydrique HBr et du chlorure de soufre S^2Cl^2 , M. Bourion (1) avait réalisé une méthode générale d'obtention des bromures anhydres.

En remplaçant dans ces expériences HBr par HI , nous avons constaté dans certaines conditions la formation d'iodure. Mais ce procédé, qui revient en somme à transformer en iodure le chlorure naissant produit au début par l'action de S^2Cl^2 sur l'oxyde, est extrêmement lent et n'a rien de pratique. On obtient un mélange complexe dans lequel on caractérise du chlorure, de l'oxychlorure, de l'iodure, de l'oxyiodure et même du soufre.

3° *Action des vapeurs d'iode entraînées par CO sur les sulfures.* — En cherchant à préparer des composés du type MSI , nous avons constaté que les sulfures chauffés dans des vapeurs d'iode entraînées par un gaz inerte comme CO se transformaient assez rapidement en iodures sans donner lieu à la formation de sulfoiodures. Cette réaction, toutefois, en raison de la difficulté d'obtenir un courant de CO exempt de toute trace d' O , ne nous a pas permis de préparer des produits non souillés d'oxyiodure. Car, comme nous le verrons d'ailleurs à propos des propriétés des iodures anhydres, il paraît presque impossible de réaliser une purification suffisamment complète d'un gaz inerte permettant de lui enlever les traces d'oxygène qui suffisent pour altérer à haute température ces composés. Cette réaction est

(1) *C. R.*, t. 145, p. 242.

d'ailleurs beaucoup plus lente que la transformation des sulfures par l'acide iodhydrique.

4° *Action des vapeurs d'iode entraînées par un gaz réducteur (CO ou H) sur les oxydes.* — Les vapeurs d'iode, en présence d'un gaz réducteur, réagissent à chaud sur les oxydes et les transforment, comme nous le verrons plus loin, en oxyiodures. Cependant, en opérant avec l'hydrogène, la réaction peut donner lieu à la formation d'iodure. En effet, dans les parties chaudes de l'appareil, H et I s'unissent pour donner HI susceptible de réagir sur l'oxyde pour le transformer en iodure.

5° *Action simultanée des vapeurs d'iode et iodoforme sur les oxydes.* — Nous nous sommes demandé si l'action simultanée des vapeurs d'iode et d'un composé hydrocarboné iodé (dans lequel le carbone et l'hydrogène agiraient comme réducteur) sur l'oxyde ne permettrait pas d'obtenir les iodures par un procédé analogue à celui qui consiste à faire agir le chlore en présence du tetrachlorure de carbone sur les oxydes et qui a permis de préparer facilement les chlorures.

Nous avons chauffé les oxydes dans des vapeurs d'iode et d'iodoforme entraînées par un courant d'oxyde de carbone et n'avons jamais obtenu que la transformation en oxyiodure.

CHAPITRE V

Propriétés générales des iodures anhydres de Cérium, Lanthane, Neodyme.

Les iodures anhydres des métaux rares que nous avons étudiés se présentent sous l'aspect de poudres diversement colorées, fusibles à des températures voisines de 900° . Nous n'avons pas rigoureusement déterminé le point de fusion, en raison de la difficulté de faire une mesure précise de température dans les conditions où l'on doit opérer. Il est indispensable, en effet, que l'iodure soit chauffé dans un courant d'acide iodhydrique ; tout autre gaz inerte, même purifié avec tous les soins désirables, étant susceptible d'altérer le produit. Or, on ne peut introduire dans cette atmosphère d'HI indispensable le couple thermo-électrique qui permettrait de déterminer facilement le point de fusion ; et, en le plaçant à côté, les déterminations n'auraient plus alors une précision suffisante. La température de fusion paraît supérieure à celle des chlorures correspondants. Conformément à la loi des mélanges, la présence d'impuretés abaisse notablement le point de fusion. Nous avons observé que le mélange iodure-chlorure était beaucoup plus fusible que le mélange iodure-sulfure. Nous avons précédemment appelé l'attention sur ce fait qui a son importance pour la préparation des iodures.

La masse fondue se solidifie par refroidissement en lamelles cristallines brillantes. La teinte est légèrement plus foncée que celle des poudres non fondues. Les cristaux sont trop déliquescents pour que l'on puisse songer à en faire une étude cristallographique. Après la fusion, l'iodure, extrêmement altérable, particulièrement aux hautes températures, est presque toujours plus ou moins souillé par des produits d'oxydation. L'oxyiodure qui s'est formé dans ces conditions s'est dissout dans l'iodure fondu et a cristallisé par refroidissement. En reprenant par l'eau ou tout autre liquide ne dissolvant que l'iodure (alcool, acétone), l'oxyiodure reste en suspension dans le liquide sous forme de paillettes cristallines argentées très brillantes.

Densités. — Les essais que nous avons faits pour déterminer le poids spécifique de ces composés si altérables, ont été particulièrement délicats et n'ont pas donné de résultats très satisfaisants. Bien que de telles déterminations soient généralement faciles à réaliser avec précision, nous n'avons pu obtenir dans une série d'essais sur un même produit, la même valeur à la première décimale près. Ainsi, pour La I^3 fondu, nous avons successivement trouvé comme valeur de la densité prise à 15° par rapport à l'eau : 6, 21 ; 6, 44 ; 6, 51 ; 6, 38. Nous n'avons pu trouver parmi les composés non volatils un liquide sans action sur les iodures. La nitrobenzine qui avait été employé avec succès pour la détermination du poids spécifique des chlorures n'est pas absolument sans action sur les iodures anhydres, et c'est en opérant dans le toluène desséché sur CaCl^2 que nous avons obtenu les moins mauvais résultats ; ces difficultés pour réaliser des mesures aussi simples que celles d'une

densité, montrent assez combien ces composés sont délicats à étudier.

Action de l'air. — Nous avons déjà, en passant, signalé la facilité extraordinaire avec laquelle ces iodures s'altèrent de la température ordinaire au contact de l'air même parfaitement sec, et, par suite, quelles étaient les difficultés considérables qui en résultaient pour la préparation et l'étude de ces composés. L'iodure de Lanthane La I^3 conservé dans l'air sec ne se décompose que très lentement. Quant aux corps Ce I^3 et Nd I^3 , leur altérabilité est telle que l'on ne peut pas les conserver dans l'air sec plus de quelques heures sans décomposition.

Ils se recouvrent bientôt d'une couche brune provenant de l'élimination de l'iode que l'oxygène a remplacé dans le composé.

Afin de pouvoir conserver ces produits inaltérés, nous avons dû, aussitôt leur préparation achevée, les faire passer rapidement dans un tube bien sec, puis après avoir fait le vide à l'aide d'une pompe à mercure, fermer le tube à la lampe. Ainsi enfermés à l'abri de l'air, les iodures préparés sont parfaitement stables et se conservent indéfiniment sans altération.

Si l'on chauffe ces iodures au contact de l'air, la combinaison est instantanément détruite et le remplacement de l'iode par l'oxygène se fait avec incandescence, indiquant une réaction fortement exothermique. Il se forme d'abord un oxyiodure qui se décompose à son tour et la réaction finale peut s'écrire $2 \text{M I}^3 + 3 \text{O} = \text{M}_2\text{O}^3 + 6 \text{I}$. Toutefois, nous avons observé que l'oxyde qui se forme dans ces conditions retient avec une grande énergie une certaine quantité d'iode (particulièrement notable avec Nd_2O^3). Avec cet oxyde, de même qu'avec La_2O^3 ,

jamais la calcination seule, même prolongée longtemps sur la soufflerie n'a pu éliminer la totalité de l'iode contenu dans la substance.

Nous nous sommes demandé si le résidu de la calcination à l'air de l'iodure était constitué par de l'oxyde retenant mécaniquement une certaine quantité d'iode variable, ou bien par un composé défini très stable renfermant de l'iode en proportion déterminée.

Nous avons fait, particulièrement avec le sel de neodyme, un grand nombre d'expériences et de dosages pour vérifier cette hypothèse : $\text{Nd}^3 \text{O}^3$ provenant de l'iodure, renferme encore après une calcination au rouge vif, prolongée au moufle durant une heure une proportion d'iode variant entre 8 et 3 pour 100 $\text{La}^3 \text{O}^3$ en retient une quantité moindre (4 à 1,5 pour 100). Quant à CeO^2 nous sommes parvenus à le débarrasser complètement de l'iode.

Comme la proportion d'iode restant dans la substance est variable avec les expériences, il n'y a pas lieu d'admettre l'existence après calcination de l'iodure d'un composé défini renfermant de l'iode.

Action de l'air humide. — Les iodures anhydres que nous avons préparés, sont tous extrêmement hygroscopiques : exposés à l'air atmosphérique, ils fixent immédiatement la vapeur d'eau. Ils se transforment d'abord (dès les premières secondes) en poudres, blanches avec CeI^3 et LaI^3 , roses avec NdI^3 constituées par de l'iodure hydraté.

Cet hydrate absorbe à son tour l'humidité en donnant un liquide épais qui ne tarde pas à brunir par suite du départ de l'iode qui se dissout dans le liquide formé. En plaçant dans un dessiccateur le liquide résultant de cette déliquescence, on obtient des

cristaux assez volumineux d'hydrate souillés par de l'iode libre.

Action de l'eau. — Les iodures s'unissent à l'eau avec un dégagement de chaleur considérable, et font entendre un bruit de fer rouge. La chaleur de dissolution de l'iodure NdI^3 a été déterminée par M. Matignon (1) qui a trouvé pour la chaleur de dissolution moléculaire : $48^\circ, 9$.

La quantité de chaleur mise en jeu est plus grande encore qu'avec les chlorures anhydres. On obtient ainsi, lorsque les produits sont bien purs et exempts d'oxyiodures des solutions parfaitement limpides, incolores avec les sels de Ce et La, et rosées avec le neodyme.

Action de l'hydrogène. — Il était intéressant de vérifier si les iodures CeI^3 , LaI^3 , NdI^3 , étaient susceptibles lorsqu'on les chauffait à haute température dans un courant d'hydrogène d'être réduits en composés moins riches en iode et voir s'il était possible avec ces métaux d'obtenir deux iodures différentes comme M. Matignon l'avait vérifié pour le Samarium,

Pour ces expériences les iodures étaient soumis à l'action d'un courant d'hydrogène purifié avec le plus grand soin. A cet effet le gaz passait dans une série de plusieurs flacons laveurs (1° nitrate d'argent; 2° acide chromique; 3° acide pyrogallique), puis à travers deux colonnes desséchantes à ponce phosphorique. Tous les bouchons et joints étaient soigneusement paraffinés, afin d'éviter toute rentrée d'air dans l'appareil. Les iodures chauffés dans le gaz ainsi purifié sont néanmoins altérés : il y a

(1) *Ann. Ph. et Chim.*, t. 10, série 8, p. 103.

élimination d'iode et perte de poids. Le produit obtenu n'est cependant pas un sous-iodure; il est constitué par un mélange d'oxyiodure et d'oxyde qui résulte de l'action sur les iodures des traces d'O que renfermait encore l'hydrogène malgré toutes les précautions prises pour éviter sa présence. Cette expérience répétée plusieurs fois en observant toujours toutes les précautions désirables, montre assez les difficultés rencontrées dans le maniement de ces composés.

Nous devons donc conclure que l'action de l'H sur les iodures étudiés, est théoriquement nulle, en ce sens qu'il n'y a pas réduction, mais que pratiquement à haute température la sensibilité de ces composés aux moindres traces d'oxygène est telle qu'il n'existe pas pour ces corps de gaz inerte à proprement parler.

Action de CO, Az. — De même que l'hydrogène, ces gaz ne réagissent sur les iodures qu'en raison des traces d'oxygène libre qu'ils peuvent contenir malgré les purifications qu'on leur fait subir. On arrive, en poursuivant l'action, à un mélange d'oxyiodure et oxyde d'autant plus pauvre en iode que le gaz renfermait plus d'oxygène.

Action du gaz ammoniac. — Nous avons soumis les iodures anhydres à l'action d'un courant de gaz ammoniac pur et sec. Nous avons observé à froid la formation de composés d'addition beaucoup moins instables que les iodures. La quantité d'ammoniac ainsi fixée est considérable (plus de 30 pour 100 de leur poids à 15°). Pendant la transformation on observe un foisonnement très considérable de la matière qui prend ainsi un volume 4 ou 5 fois plus grand. Il est même nécessaire pour éviter que la

matière ne déborde de la nacelle de ne placer au fond qu'une très petite quantité d'iodure. Cette fixation du gaz ammoniac est accompagnée d'un dégagement de chaleur sensible au toucher, et qui provoque au début (particulièrement avec le Cerium) l'élimination d'une petite quantité d'iode.

Ces composés ammoniacaux sont blancs avec CeI^3 et LaI^3 et violet rose avec NdI^3 . Conservés dans l'air sec ils ne s'altèrent que très lentement en donnant lieu à une élimination d'iode. Ils sont insolubles dans l'eau, solubles dans les acides étendus.

Lorsqu'on chauffe à l'air la combinaison ammoniacale, elle se dissocie en même temps que l'iodure se décompose et le résidu est constitué par de l'oxyde.

Les combinaisons ammoniacales chauffées progressivement dans le courant de gaz ammoniac perdent peu à peu le gaz absorbé aux basses températures. De même que pour la plupart des composés de ce genre, il existe d'ailleurs toute une série de combinaisons différant par le nombre de molécules d'ammoniaque, et stables seulement dans des intervalles déterminés de température. L'étude de ces différents composés sortirait des limites de ce travail. Leur existence est signalée par les variations de teinte et d'aspect souvent très nettes que l'on observe facilement en chauffant progressivement le composé obtenu à froid. Si l'on chauffe en effet rapidement la combinaison ammoniacale préparée à froid, on observe vers 350° la fusion du système, ce qui correspond sans doute au point de fusion de l'un de ces composés définis; puis la masse redevient solide en se transformant en un autre composé moins riche en ammoniaque.

A haute température NH^3 dissocié en azote et hydrogène, n'a sur les iodures, d'autre action que

l'action décomposante des traces d'oxygène que le gaz peut contenir et qui provoquent une altération plus ou moins avancée des produits.

Nous avons étudié l'action d'un certain nombre de réactifs liquides sur les iodures. Nous avons constaté leur insolubilité dans : Sulfure de carbone, chloroforme, éther, benzine, toluène, pétroles, essence de térébenthine, tetrachlorure de carbone, bromure d'éthylène, et, d'une façon générale, la plupart des composés, ne renfermant point d'oxygène dans leur molécule. Tous ces corps ne sont d'ailleurs sans action sur les iodures qu'à la condition d'être purifiés de toute trace d'eau. Il est nécessaire, avant d'essayer ces réactifs, de faire digérer quelque temps ces liquides sur du chlorure de calcium fondu qui absorbera l'humidité.

L'alcool éthylique absolu dissout abondamment les iodures. Il forme une solution instable qui se colore rapidement en brun par suite d'élimination d'iode. Par évaporation, cette solution abandonne de petits cristaux brillants, d'une combinaison alcoolique analogue à celle obtenue à partir des chlorures correspondants.

La pyridine en dissout de petites quantités et se colore en jaune.

Des combinaisons entre l'iodure et le dissolvant sont rendues probables par l'élévation très sensible de température qui accompagne la solution. La diméthylaniline dissout à chaud des quantités notables d'iodures, et abandonne par refroidissement de fines aiguilles cristallines. Ce réactif ne présentant pas d'oxygène dans sa molécule, il était intéressant de vérifier si l'électrolyse d'une solution d'iodure dans la diméthylaniline ne permettrait pas d'isoler le métal. Nous avons fait l'expérience en cherchant à électrolyser une solution chaude de

l'iodure par un courant dont on augmentait progressivement l'intensité. Quelle que soit l'intensité le sel n'étant pas ionisé, le liquide ne laisse pas passer le courant et l'électrolyse ne se produit pas.

L'aldéhyde acétique donne lieu à la formation d'une combinaison cristallisée en fines aiguilles, beaucoup moins altérable que l'iodure, et dont nous signalons simplement l'existence.

COMBINAISONS AVEC L'ACÉTONE. $\text{CH}_3\text{-CO-CH}_3$

Les iodures anhydres des métaux rares se dissolvent abondamment dans l'acétone et la solution est accompagnée d'un dégagement de chaleur considérable. Les iodures se distinguent ainsi des chlorures qui ne donnent pas naissance à cette combinaison et restent inaltérés lors qu'on les fait bouillir avec de l'acétone pure. Par refroidissement, la solution d'iodure dans l'acétone laisse déposer de très jolis cristaux transparents, brillants et très réfringents. En refroidissant lentement une solution suffisamment étendue, nous avons pu obtenir des cristaux parfaitement formés mesurant jusqu'à 1 centimètre $1/2$ de longueur.

Ces combinaisons acétoniques des iodures, ainsi que les solutions qui leur donnent naissance, sont également très sensibles à l'action de l'air ou de l'humidité et doivent être conservées dans le vide.

Les cristaux obtenus avec les iodures de Lanthane et de Cerium sont incolores, tandis que ceux de Neodyme sont mauves.

Ils paraissent appartenir tous au même système cristallin et sont très vraisemblablement isomorphes au sens le plus complet du mot. La forme de ces cristaux est extrêmement nette et ils appartiennent soit au système orthorhombique, soit au système

clinorhombique avec des angles *m. p.* très voisins de 90°. Seule une mesure goniométrique des angles, impossible à réaliser avec des cristaux aussi altérables à l'air, permettrait de déterminer d'une façon certaine le système.

Ils se présentent généralement en prismes d'apparence orthorhombique, présentant des facettes sur les arêtes *b. g.* et *h.* Dans certains cristaux, les faces *m* du prisme disparaissant et les facettes sur les arêtes *g.* et *h.* perpendiculaires l'une sur l'autre subsistant seules, donnent au cristal l'apparence d'un prisme quadratique.

Dans d'autres cristaux, le prisme s'aplatit et le cristal est constitué par deux troncs de pyramide accolés par la base.

Nous avons vérifié que ces cristaux agissaient sur la lumière polarisée.

La combinaison chauffée dans le vide, fond au-dessous de 70°; elle perd de l'acétone et laisse comme résidu l'iodeure non décomposé.

Chauffée à l'air, la combinaison se détruit avant que l'iodeure ne soit altéré.

Analyse des combinaisons avec l'acétone. — La composition de ces combinaisons a été déterminée en dosant l'iode contenu dans un poids connu du composé cristallisé; du poids de l'iode on déduit la proportion d'iodeure anhydre MI^3 dans 100 parties de la substance. En effectuant ces dosages, nous avons déterminé que le composé LaI^3x ($CH^3-CO-CH^3$) renfermait 56,67 pour 100 de LaI^3 anhydre. Une autre expérience nous a donné pour cette valeur 56,54 pour 100. En donnant à *x* la valeur 7, on constate que le composé LaI^37 ($CH^3-CO-CH^3$) renferme 56,16 pour 100 de LaI^3 anhydre.

De même, la formule NdI^37 ($CH^3-CO-CH^3$) corres.

pond à 56,37 pour 100 Nd I^3 . En dosant l'iode dans le composé, nous avons trouvé que Nd I^3 anhydre entrain dans la proportion de 56,65 pour 100; une autre expérience a donné 56,46 pour 100.

L'acétone ordinaire et les iodures étudiés donnent donc naissance à des composés du type $\text{MI}^3 \cdot 7$ ($\text{CH}_3\text{-CO-CH}_3$) parfaitement cristallisés que nous signalons ici pour la première fois.

ACTION DE LA LUMIÈRE SUR LES IODURES

Nous avons vu que les iodures CeI^3 , LaI^3 , NdI^3 , ainsi que les combinaisons obtenues avec l'acétone, ne tardent pas à s'altérer, même conservés dans de l'air parfaitement sec. En effet, si l'on place en observation dans le laboratoire un tube que l'on a fermé à la lampe après y avoir introduit un iodure anhydre en présence d'air, on constate au bout de quelques jours que le produit s'est partiellement décomposé : l'iodure brunit superficiellement et à sa surface apparaissent de petites paillettes brillantes d'iode. On pouvait se demander si cette altération, se manifestant ainsi dès la température ordinaire, était bien attribuable à l'action décomposante de l'air ou si elle n'était pas due à l'action de la lumière.

Nous avons préparé, de la façon précédemment indiquée, deux tubes renfermant chacun, en présence d'air, une petite quantité d'un même iodure. Un de ces tubes a été exposé en pleine lumière, et l'autre conservé dans l'obscurité dans des conditions analogues de température. Nous avons observé après trois jours une altération sensible des produits dans chacun des tubes, sans qu'il ait été possible d'apprécier une différence notable dans la rapidité d'action.

Nous avons d'autre part laissé exposés à la lumière

durant plusieurs mois des tubes renfermant les iodures ou leurs combinaisons, conservés dans le vide, et nous n'avons pas observé la moindre altération : ni la teinte, ni la composition n'ont été modifiées.

On doit donc conclure que les produits étudiés sont absolument insensibles à l'action de la lumière et que seuls l'air ou l'humidité au contact desquels on les laisse intervient dans leur décomposition.

Nous avons vérifié qu'aucun de ces composés ne présentait le phénomène de phosphorescence sous l'influence des rayons solaires ou celle des rayons cathodiques.

CHAPITRE VI

Propriétés particulières

IODURE DE LANTHANE LaI^3

A la température ordinaire, c'est une poudre légèrement colorée en gris jaunâtre et présentant à chaud une teinte jaune clair très franche. Conservé dans l'air sec, il ne s'altère qu'extrêmement lentement et, par suite, il est d'une préparation moins délicate que les autres composés étudiés. C'est le moins altérable et le plus stable des iodures anhydres que nous avons préparés. Ce fait résulte de ce que l'oxyde La_2O_3 est une base plus forte que les oxydes CeO_2 et Nd_2O_3 . La chaleur de formation des sels de La étant par suite plus considérable, leur stabilité sera plus grande.

Les essais de détermination de poids spécifique nous ont successivement donné pour la densité prise à 15° par rapport à l'eau les valeurs : 6,21 ; 6,44 ; 6,51 ; 6,38.

Nous avons précédemment insisté sur la difficulté de ces mesures.

IODURE DE CÉRIUM

A la température ordinaire, c'est une poudre d'un beau jaune à reflets verdâtres. Lorsqu'on le chauffe,

:

:

la teinte se fonce légèrement et passe insensiblement au jaune orangé. Si on le refroidit dans le mélange de neige carbonique et acétone, la teinte au contraire diminue d'intensité.

Sa densité par rapport à l'eau prise à 15° dans le toluène a été trouvée égale à 6,68 puis 6,83.

L'iodure de Cérium est beaucoup plus instable que celui de Lanthane, et même dans l'air sec il brunit superficiellement en se recouvrant de paillettes brillantes d'iode.

Chauffé à l'air, il se décompose bien avant LaI^3 . Il se forme d'abord l'oxyiodure, puis finalement l'oxyde CeO_2 . Nous signalons comme conclusion de ce fait qu'il y aurait là encore, en utilisant la différence de stabilité des iodures précédemment expliquée, un nouveau moyen d'opérer la séparation du Cérium et du Lanthane. En effet, si l'on chauffe avec précaution à l'air un mélange des iodures de Lanthane et de Cérium, puis que l'on reprenne ensuite par l'eau, l'iodure de La non décomposé passera seul, en solution alors que les oxyiodures et oxydes de Ce formés resteront insolubles.

IODURE DE NÉODYME NdI^3

Tandis que les chlorures et bromures anhydres du Néodyme sont violet rose comme la plupart des sels de ce métal, l'iodure, se présente à la température ordinaire, sous l'aspect d'une poudre vert clair, mais qui sous l'action de la chaleur présente des variations de teintes fort curieuses. M. Matignon signale à propos de NdI^3 , dans son Mémoire sur les chlorures (1), qu'après solidification de l'iodure fondu, la teinte d'abord très foncée devient subitement claire à l'ex-

(1) *Ann. Phys. et Chim.*, t. 8, série 8, p. 281.

trémité de la nacelle la plus refroidie par le courant gazeux, puis que ce changement de teinte progresse rapidement à l'autre extrémité. Nous avons également constaté ce fait, et observé en outre pendant l'échauffement de l'iodure des variations de couleur non moins intéressantes : lorsqu'on chauffe progressivement l'iodure à l'abri de l'air ou dans un courant de gaz iodhydrique pur et sec, la coloration passe insensiblement et très rapidement du vert au brun clair très franc; en continuant à chauffer, on observe alors un changement brusque de la coloration, qui passe du brun clair à une teinte vert jaune beaucoup plus claire que le vert du début. Par refroidissement, on observe le phénomène inverse : vers 400° , à la surface de l'iodure vert jaune, une tache brune apparaît au point le plus refroidi par le courant gazeux; cette tache gagne peu à peu toute la masse qui, par refroidissement, passé ensuite insensiblement du brun au vert clair, en passant par tous les tons intermédiaires. NdI^3 subit donc vers 400° une modification allotropique caractérisée par ces changements de teinte extrêmement nets.

Lorsque l'iodure a été amené à l'état fondu on n'observe pas au refroidissement, le passage par la teinte vert jaune signalée précédemment, et l'on passe directement et brusquement de la teinte presque noire de l'iodure qui vient d'être fondu à la teinte brun clair qui, par refroidissement, passe ensuite insensiblement au vert clair.

L'iodure de néodyme est de beaucoup le plus altérable des corps que nous avons préparés : dès qu'il est exposé à l'air libre il fixe presque instantanément l'humidité en se recouvrant superficiellement d'une couche blanc rosé constituée par de l'hydrate qui lui-même est extraordinairement déliquescent.

Action de H²S. — La réaction $M^2S^3 + 6 HI = 2 MI^2 + 3 H^2S$ qui nous a servi à préparer facilement les iodures est reversible, et en faisant passer à chaud sur les iodures un courant d'H²S desséché, on les transforme à nouveau en sulfures en même temps que l'on constate la diminution de poids correspondant à cette transformation. Mais, tandis que les sulfures de Cérium et de Lanthane obtenus ainsi présentaient rigoureusement le même aspect que les sulfures correspondants obtenus par réduction du sulfate par H²S, la même expérience appliquée au neodyme a présenté une particularité très remarquable.

Le sulfure de neodyme résultant de la transformation de l'iodure, a toujours présenté une teinte vert jaune très franche et parfaitement homogène, alors que le sulfure obtenu par réduction du sulfate est d'une teinte brun rouge totalement différente.

MM. Muthmann et Stützel (1) et d'autre part M. Matignon (2) signalent également dans leurs travaux sur le sulfure de Neodyme qu'ils ont parfois observé pour ce corps deux teintes différentes : verte et brune. Cependant le sulfure de Nd cristallisé que M. Matignon obtenait par double décomposition présentait toujours d'après cet auteur une coloration brun rouge.

On pouvait donc se demander s'il n'existait pas deux composés sulfurés différents et en particulier s'il était possible de mettre en évidence l'existence d'un oxysulfure. Nous avons fait plusieurs analyses pour vérifier si ces sulfures que nous pouvions obtenir à volonté, brun ou vert, selon les conditions

(1) *Berechl. Chem. Gesell.* t. 32. p. 3413 1899.

(2) *Ann. Phys. Chim.* t. 10, série 8, p. 106.

et qui paraissaient si dissemblables d'aspect, différaient également comme composition.

ANALYSES DES SULFURES DE NEODYME

Dosage du métal. — Le sulfure est traité par un excès d' H^2SO^4 étendu qui le transformait en sulfate que l'on calcine ensuite au rouge sombre pour éliminer l'excès d'acide. Du poids de sulfate anhydre obtenu l'on déduit le poids de métal contenu dans la prise d'essai.

Dosage du soufre. — On opère dans une fiole conique; la prise d'essai est mise en suspension dans l'eau qui est sans action sur le sulfure. Puis on ajoute goutte à goutte du brôme; le sulfure est décomposé instantanément en soufre et bromure de Nd soluble: le soufre libéré se trouve ensuite oxydé par le brôme en présence de l'eau, et l'acide sulfurique formé est dosé dans la liqueur en le précipitant à l'état de sulfate de baryte.

Sulfure brun rouge (obtenu par réduction du sulfate)

	Trouvé	Calculé pour Nd^2S^3
Nd	75,05 p. 100 et 75,11 p. 100	74,93 p. 100
S	24,94 p. 100 et 25,43 p. 100	25,17 p. 100

Sulfure vert (obtenu en traitant l'iodure NdI^3 par H^2S)

	Trouvé	Calculé pour Nd^2S^3
Nd	74,99 p. 100 et 75,09 p. 100	74,93 p. 100
S	23,96 p. 100 et 24,07 p. 100	25,17 p. 100

Il résulte de ces analyses que les deux sulfures brun rouge et vert peuvent être considérés comme correspondants l'un et l'autre à la même formule Nd^2S^3 .

Les propriétés chimiques paraissent identiques et seule la couleur permet de les différencier.

Nous n'avons pas encore pu déterminer d'une façon certaine pour quelle cause ces deux sulfures de même composition centésimale étaient dans les mêmes conditions si différents d'aspect.

Il ne doit pas s'agir de variétés allotropiques, car chauffés l'un et l'autre et même l'un avec l'autre dans les mêmes conditions, ils conservent dans toute l'échelle des températures leur teinte dissemblable, ce qui est en désaccord avec les règles de polymorphisme.

Bien qu'il soit naturel de penser que cette particularité soit due à la présence d'une impureté, nous n'avons pu ni la caractériser ni produire la transformation de l'une des variétés en l'autre en faisant intervenir des petites quantités de substances étrangères : En chauffant chacune des deux variétés, en présence de traces d'iode, de soufre, de vapeur d'eau nous n'avons observé aucune modification de couleur.

Pour vérifier que l'action du gaz HI est nulle, nous avons fait l'expérience suivante : on place dans une nacelle du sulfure brun rouge ; on ajoute à l'une des extrémités une petite quantité d'iodure, puis on chauffe dans le courant d' $\text{H}^{\text{s}}\text{S}$ en ayant soin de placer la nacelle de telle sorte que l'extrémité présentant NdI^{s} soit dirigée du côté de l'arrivée du gaz. On constate après l'opération que le sulfure brun rouge qui cependant a été soumis à l'action de HI provenant de la décomposition de l'iodure par $\text{H}^{\text{s}}\text{S}$, n'a pas changé de couleur, et que d'autre part la petite quantité d'iodure s'est transformée en sulfure vert formant une tache bien nette et bien limitée au milieu du sulfure brun rouge sur lequel on avait placé l'iodure.

CHAPITRE VII

Oxyiodures des métaux rares

Nous avons également pu préparer et étudier les propriétés des composés du type MOI, dans lesquels une partie de l'oxygène de l'oxyde a été remplacée par de l'iode. Ces oxyiodures, obtenus pour la première fois, sont beaucoup moins délicats que les iodures anhydres précédemment décrits. Ils sont cependant encore assez altérables et il est également nécessaire de les conserver dans le vide.

Plusieurs réactions permettent de les obtenir facilement.

I. — ACTION DE HI A FROID SUR LES OXYDES

Nous avons déjà précédemment indiqué que l'acide iodhydrique réagissait dès la température ordinaire sur les oxydes pour former des oxyiodures. L'action d'abord très intense est accompagnée d'un dégagement de chaleur très sensible ; puis elle se ralentit et ne progresse plus qu'avec une extrême lenteur, exigeant pour être intégrale, que le courant gazeux soit maintenu pendant une vingtaine d'heures. La réaction est la suivante.



;
.
;
.

A chaud on obtiendrait lentement la formation d'iodure.



L'oxyde de Cerium CeO^2 paraît être le plus facilement transformable.

II. ACTION DES VAPEURS D'IODE ENTRAÎNÉES PAR L'OXYDE DE CARBONE SUR LES OXYDES

C'est ce procédé qui nous a donné les meilleurs résultats. Nous avons pu ainsi obtenir sans aucune difficulté les oxyiodures de La, Ce, Nd.

On opère dans un tube en verre d'Iéna long d'environ un mètre. A l'intérieur du tube et en avant de la nacelle renfermant l'oxyde à transformer, on dispose une certaine quantité d'iode et l'on chauffe dans le courant d'oxyde de carbone. Les vapeurs d'iode diluées dans le gaz réducteur passent sur la nacelle portée au rouge. L'excès d'iode se condense en arrière dans les parties froides du tube et il n'y a pas ainsi d'iode perdu. Si l'action n'est pas terminée lorsque tout l'iode a été volatilisé, il suffit de retourner le tube de telle façon que l'iode condensé se trouve de nouveau placé en avant de la nacelle, puis lorsque, tout l'air a été chassé, on chauffe à nouveau dans le courant de CO.

L'oxyde de carbone employé est obtenu par l'action de l'acide sulfurique sur la formiate de soude. Le gaz dégagé passe dans un flacon laveur contenant une solution d'acide pyrogallique dans la potasse, qui retient l'oxygène et l'acide carbonique, puis à travers deux colonnes desséchantes : l'une renfermant de la potasse caustique en pastilles, l'autre de la ponce phosphorique,

a) PRÉPARATION DE L'OXYIODURE DE LANTHANE LaOI

La transformation de La_2O_3 en 2 LaOI est accompagnée d'une augmentation de poids calculée de 73,00 pour 100. Mais si l'oxyde dont on part est partiellement carbonaté, l'augmentation sera beaucoup plus faible car la transformation de $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3$ en 2 LaOI n'est accompagnée que d'une augmentation de 23,14 pour 100. M. Matignon, à propos de la détermination, de la chaleur de dissolution des oxydes dans HCl , signale l'énergie avec laquelle ces oxydes retiennent CO et insiste sur la difficulté de les obtenir purs (1).

Dans une première expérience on est parti de 0,6032 d'oxyde que nous n'avions que très légèrement calciné dans le seul but de dessécher le produit. Après avoir traité pendant deux heures dans le courant de CO entraînant des vapeurs d'iode, on atteint un poids limite de 0,9462 soit seulement une augmentation de 57,42 pour 100 au lieu de 73,00 augmentation calculée. Comme nous l'avons vérifié, l'oxyde était partiellement carbonaté ce qui explique cette différence considérable entre l'augmentation calculée et l'augmentation trouvée.

Dans une deuxième expérience l'oxyde La_2O_3 a été préparé en soumettant à une calcination prolongée l'oxalate pur obtenu par précipitation du nitrate. On a vérifié que le produit ne renfermait plus ni oxalate, ni carbonate. On est parti de 0,8479 d'oxyde ainsi préparé sur lequel on a fait passer pendant deux heures à chaud des vapeurs d'iode entraînées par CO . On est ainsi arrivé dans ces conditions à un poids de 1,4612 soit une augmentation de

(1) *Ann., Phys. et chim.*, t. 8, série 8, p. 245.

72,33 pour 100 au lieu de 73,00 pour 100 calculée. Le produit est d'un blanc pur à chaud et légèrement jaunâtre à froid. Conservé dans l'air sec il est assez peu altérable.

Nous avons dosé les éléments dans les produits obtenus :

	Trouvé	Calculé pour LaOI
La	49,72 p. 100 et 49,53 p. 100	49,29 p. 100
I	44,95 p. 100 et 44,92 p. 100	45,03 p. 100

	Augmentation de poids	
La ² O ³ en LaOI	72,33 p. 100	73,00 p. 100

b) PRÉPARATION DE L'OXYIODURE CeOI

En remplaçant dans l'expérience précédente La²O³ par CeO² on obtient très facilement l'oxyiodure CeOI.

La transformation de CeO en CeOI s'accomplit avec une augmentation de poids calculée de 63,37 pour 100; 2.1638 de CeO² ont donné après 1 heure et demie d'action un poids invariable de 3.5312 de matière correspondant à une augmentation de 63,19 pour 100 au lieu de 63,37 pour 100. Le produit obtenu est jaune clair à chaud et gris à froid. Il est très altérable et conservé dans l'air même sec, il ne tarde pas à devenir brun par suite de l'élimination de l'iode.

Nous avons dosé les éléments dans les produits obtenus :

	Trouvé	Calculé pour CeOI
Ce	50,41 p. 100 et 50,33 p. 100	49,89 p. 100
I	45,31 p. 100 et 45,06 p. 100	44,77 p. 100

	Augmentation de poids pour la transformation	
CeO ² en CeOI	53,19 p. 100	63,37 p. 100

c) PRÉPARATION DE L'OXYIODURE NdOI

L'oxyiodure de neodyme a été obtenu également par le même procédé. Il est nécessaire que cet oxyde ait été préparé avec soin et qu'il ait été au préalable très fortement calciné, car il retient plus énergiquement encore que La_2O_3 l'acide carbonique. Il importe en outre que l'oxyde ne soit pas souillé d'oxychlorure. Cela arrive en effet assez fréquemment lorsque l'oxalate, qui par calcination fournit l'oxyde, a été précipité en solution chlorhydrique. Dans ce cas, l'oxychlorure ne se transforme pas et la réaction n'est pas complète.

La transformation de Nd_2O_3 en 2 NdOI est accompagnée d'une augmentation de poids calculée de 71,04 pour 100.

Dans une première expérience 0,8567 de Nd_2O_3 ont donné après 3 heures d'action 1,4158 de matière, soit une augmentation de 64,09 pour 100.

Dans une deuxième expérience, 0,4593 de Nd_2O_3 , après 2 heures, ont donné 0,7845 soit une augmentation de 70,82 pour 100.

Le produit obtenu est une poudre gris bleu, qui dans l'air sec s'altère lentement.

Nous avons dosé les éléments dans les produits obtenus :

	Trouvé	Calculé pour NdOI
Nd	50,48 p. 100 et 50,43 p. 100	50,41 p. 100
I	44,12 p. 100 et 44,30 p. 100	44,32 p. 100

Augmentation de poids pour la transformation

Nd_2O_3 en NdOI 70,82 p. 100 71,04 p. 100

III. — ACTION DES VAPEURS D'IODE ENTRAÎNÉES PAR L'HYDROGÈNE SUR LES OXYDES

On peut également obtenir facilement les oxyiodures en faisant passer à chaud sur les oxydes des vapeurs d'iode entraînées par un courant d'hydrogène; mais l'emploi de ce gaz n'est pas aussi avantageux que celui de l'oxyde de carbone. En effet, dans les parties chaudes de l'appareil, l'hydrogène et l'iode s'unissent pour former de l'acide iodhydrique qui est beaucoup plus délicat à recueillir. En outre, comme nous l'avons vu, HI ainsi formé est susceptible de transformer lentement à chaud les oxydes en iodure. L'oxyiodure formé contient par suite presque toujours de petites quantités d'iodure libre.

Nous avons vérifié que pour obtenir les oxyiodures par l'action des vapeurs d'iode sur les oxydes, il était nécessaire d'opérer en présence d'un gaz possédant des propriétés réductrices tel que l'oxyde de carbone ou l'hydrogène. Nous avons, en effet, répété les mêmes expériences en remplaçant H ou CO par un gaz inerte comme Az pur et sec; dans ces conditions, l'oxyde ne fixe qu'une quantité insignifiante d'iode, et il n'y a pas formation d'oxyiodure.

De même, en chauffant dans le vide un mélange intime d'oxyde et d'iode finement pulvérisé, il n'y a pas production d'oxyiodure; l'oxyde retient cependant mécaniquement une quantité variable d'iode (particulièrement notable avec Nd_2O_3 comme nous l'avons précédemment indiqué).

IV. — OXYIODURES CRISTALLISÉS

Les oxyiodures peuvent être obtenus cristallisés à partir des iodures anhydres : lorsqu'on a chauffé

L'iode anhydre dans un courant de gaz iodhydrique jusqu'à sa température de fusion, on observe généralement qu'en reprenant la masse par l'eau après refroidissement, de petites particules brillantes à reflets micacés restent insolubles. Ces cristaux chatoyants microscopiques sont constitués par de l'oxyiodure cristallisé provenant de l'altération produite par des traces d'oxygène ou d'humidité contenues dans le gaz. L'oxyiodure formé s'est dissout dans l'iode fondu et a cristallisé par refroidissement.

On peut provoquer une altération beaucoup plus intense, et par suite obtenir l'oxyiodure en quantité notable en faisant passer sur l'iode en fusion de l'acide iodhydrique mélangé d'une petite quantité d'air. En reprenant par l'eau ou un liquide ne dissolvant que l'iode (acétone) on obtient l'oxyiodure cristallisé en paillettes brillantes et qui sous cette forme paraît beaucoup moins altérable qu'à l'état amorphe.

CHAPITRE VIII

Propriétés des oxyiodures

Les points de fusion des oxyiodures que nous avons préparés paraissent être extrêmement élevé. Nous ne sommes pas parvenus à les fondre en les chauffant aussi fort que possible sur une grille à analyses.

Dans l'air sec, LaOI et NdOI se conserve assez longtemps sans altération, tandis que CeOI , au contraire, se décompose au bout de quelques heures en donnant naissance à de l'iode libre qui brunit fortement la substance.

Chauffé au contact de l'air, l'oxyiodure est décomposé et le remplacement de l'oxygène par l'iode est accompagné d'incandescence avec CeOI et LaOI . Avec NdOI nous n'avons point observé cette incandescence.

L'oxyde formé, de même que celui provenant de la calcination des iodures, retient avec énergie des proportions variables d'iode.

Exposés à l'air humide, ces composés absorbent l'humidité en donnant un liquide épais coloré en brun par l'iode provenant de la décomposition. Les oxyiodures sont cependant beaucoup moins hygroscopiques que les iodures anhydres.

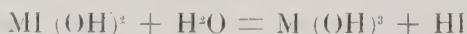
Au contact de l'eau, les oxyiodures non cristalli-

sés sont décomposés immédiatement avec un dégagement de chaleur sensible au toucher : le composé prend une teinte violette particulière très caractéristique, comparable à la coloration produite par l'iode avec l'empois d'amidon. Cette coloration violacée ne tarde pas à diminuer peu à peu d'intensité, et passer enfin au blanc pur. Le composé s'est transformée en oxyde hydraté ; en même temps, on peut caractériser de l'iode dans la solution. A l'ébullition, cette transformation est instantanée.

Cette action de l'eau pourrait peut-être s'expliquer par la formation d'un hydrate oxyiodure coloré instable :



Cet hydrate se décompose ensuite selon l'équation :



Cette action ne se produit pas avec l'oxyiodure cristallisé qui est beaucoup moins altérable et ne se transforme en oxyde qu'extrêmement lentement.

Les oxyiodures sont insolubles dans l'alcool, l'éther, la benzine, le toluène, la nitrobenzine.

Ils sont solubles dans les acides étendus.

L'hydrogène, l'oxyde de carbone, l'azote, sont sans action sur ces composés.

Ils ne forment pas, comme les iodures, de composés d'addition avec le gaz ammoniac, et ne donnent pas non plus naissance à des combinaisons avec l'alcool ou l'acétone.

CONCLUSION

En résumé, le travail que nous présentons ici comprend :

1° *Préparation des iodures anhydres par l'action de l'acide iodhydrique sur les chlorures anhydres.* — Cette méthode extrêmement lente est très délicate et ne permet pas d'obtenir facilement des produits purs bien exempts de composés d'oxydation.

2° *Préparation des iodures par l'action de l'acide HI sur les sulfates anhydres $(SO_4)_3M^2$.* — Nous avons indiqué quel était le mécanisme de la réaction ; nous avons montré qu'il se produisait simultanément une réduction du sulfate et une ioduration du sulfure formé ; en outre que le sulfate de Lanthane étant beaucoup plus difficilement réductible que les autres sulfates étudiés ne permettait pas la transformation. Comme conclusion de ce fait nous avons indiqué comment la différence entre les températures de réduction des sulfates de Lanthane et de Cerium pouvait être utilisée dans le but d'opérer une séparation assez avancée de ces deux métaux si voisins par toutes les propriétés.

3° *Préparation de ces composés par l'action de HI sur les sulfures M^2S^3 .* — Les sulfures qui s'obtiennent facilement purs se transforment rapidement en iodures. Ce procédé, particulièrement pratique, nous a permis d'obtenir facilement à l'état de pureté des

quantités notables des iodures NdI^3 , CeI^3 , LaI^3 , anhydres ces deux derniers obtenus pour la première fois.

4° *Études des propriétés physiques et chimiques communes aux iodures anhydres préparés.* — Nous avons particulièrement insisté sur la très grande altérabilité de ces iodures, permettant difficilement de réaliser des déterminations précises des constantes physiques, et rendant l'étude de ces composés extrêmement pénible. Nous avons démontré que cette grande altérabilité n'était pas due à l'action de la lumière, mais était uniquement due à l'action décomposante de l'air ou de l'humidité, dont les moindres traces suffisent pour provoquer le départ d'iode. Nous avons signalé l'existence de composés d'addition avec NH^3 , alcool, pyridine, diméthylaniline. Avec l'acétone nous avons obtenu des combinaisons nouvelles remarquablement cristallisées, auxquelles nous avons attribué la formule $\text{MI}^3 \cdot 7 (\text{CH}^3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}^3)$.

5° *Études des propriétés particulières des iodures LaI^3 , CeI^3 , NdI^3 .* — Nous avons signalé qu'il existe entre ces composés des différences de stabilité qui pourraient permettre d'isoler le Lanthane dont l'iodure est beaucoup plus stable.

Nous avons observé que NdI^3 chauffé vers 400° présente une variété allotropique caractérisée par le passage brusque à une teinte différente.

Nous avons enfin exposé que par l'action de l'hydrogène sulfuré sur l'iodure anhydre de neodyme on obtenait un sulfure de formule Nd^2S^3 d'une teinte vert jaune totalement différente de la teinte brun rouge que présente le sulfure de même formule préparé par réduction à chaud du sulfate dans un courant d' H^2S .

6° *Préparation des oxyiodures.*

a) *Par l'action de HI à froid sur les oxydes;*

b) *Par l'action sur les oxydes des vapeurs d'iode entraînées par un courant d'hydrogène;*

c) *Par l'action sur les oxydes des vapeurs d'iode entraînées par un courant d'oxyde de carbone.*

Tous ces procédés et plus particulièrement le dernier, nous ont permis de préparer facilement les composés du type MOI. Nous avons ainsi obtenu pour la première fois, les oxyiodures LaOI, CeOI, NdOI.

Nous avons également pu obtenir ces composés à l'état cristallisé par dissolution dans l'iodure anhydre fondu puis cristallisation par refroidissement.

7° *Étude des propriétés des oxyiodures.* — Nous avons en particulier signalé l'action curieuse de l'eau sur ces composés : les oxyiodures mis en contact de l'eau donnent lieu à une coloration violette caractéristique qui disparaît après quelques instants, et que l'on peut expliquer par la formation d'un oxyiodure hydraté instable.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION	9
HISTORIQUE	11
PLAN DU TRAVAIL	13

CHAPITRE PREMIER

TRANSFORMATION DES CHLORURES ANHYDRES EN IODURES ANHYDRES

A. — Transformation du LaCl_3 en LaI_3	17
B. — Transformation de CeCl_3 en CeI_3	23
C. — Transformation de NdCl_3 en NdI_3	25

CHAPITRE II

TRANSFORMATION DES SULFATES EN IODURES

A. — Transformation de $(\text{SO}_4)_3 \text{Ce}^2$ en CeI_3	27
B. — Action de HI sur $(\text{SO}_4)_3 \text{La}^2$	29
C. — Transformation de $(\text{SO}_4)_3 \text{Nd}^2$ en NdI_3	33

CHAPITRE III

TRANSFORMATION DES SULFURES EN IODURES

A. — Transformation du sulfure Ce^2S_3 en iodure CeI_3 . . .	36
B. — Transformation de La^2S_3 en LaI_3 . Préparation de l'iodure	39
C. — Transformation de Nd^2S_3 en NdI_3	41

CHAPITRE IV

Autres réactions essayées	45
-------------------------------------	----

CHAPITRE V

Propriétés générales des iodures anhydres de Cérium, Lanthane, Néodyme.	49
Combinaisons avec l'acétone $\text{CH}_3\text{-CO-CH}_3$	57
Action de la lumière sur les iodures.	59

CHAPITRE VI

PROPRIÉTÉS PARTICULIÈRES

Iodure de Lanthane LaI_3	61
Iodure de Cérium.	61
Iodure de Néodyme.	62
Analyses des sulfures de Néodyme	65

CHAPITRE VII

OXYIODURES DES MÉTAUX RARES

I. — Action de HI à froid sur les oxydes.	67
II. — Action des vapeurs d'iode entraînées par l'oxyde de carbone sur les oxydes	68
A. — Préparation de l'oxyiodure de Lanthane LaOI	69
B. — Préparation de l'oxyiodure CeOI	70
C. — Préparation de l'oxyiodure NdOI	71
III. — Action des vapeurs d'iode entraînées par l'hydro- gène sur les oxydes.	72
IV. — Oxyiodures cristallisés	72

CHAPITRE VIII

Propriétés des oxyiodures.	75
Conclusion	77

DEUXIÈME THESE

QUESTIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ :

Mesure des tensions de vapeurs saturantes

Vu et Approuvé :

Paris, le 24 décembre 1910.

Le Doyen de la Faculté des Sciences.

PAUL APPEL,

Vu et permis d'imprimer :

Le Vice-Recteur de l'Académie de Paris.

L. LIARD,
